

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-004054

(43)Date of publication of application : 09.01.2002

(51)Int.CI. C23C 16/455  
 B01J 3/00  
 B01J 3/02  
 B01J 19/00  
 B03C 3/28  
 H01L 21/205

(21)Application number : 2001-117468

(71)Applicant : ASM MICROCHEMISTRY OY

(22)Date of filing : 16.04.2001

(72)Inventor : LINDFORS SVEN  
SOININEN PEKKA T

(30)Priority

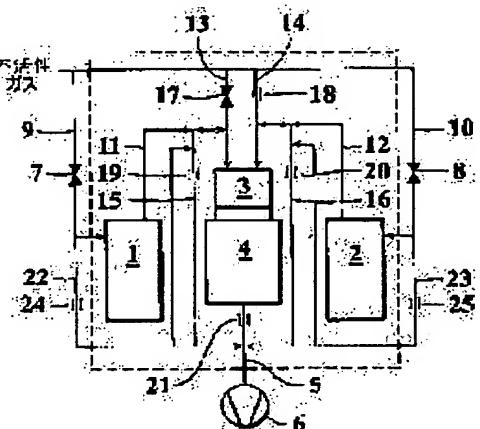
Priority number : 2000 20000900 Priority date : 14.04.2000 Priority country : FI

## (54) METHOD FOR GROWING THIN FILM ON SUBSTRATE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method by which an ALD method can be performed while minimizing cost and wear of a processing system by using a solid or liquid reactant source and also using a purifier for removing the solid particles or mist emitted from a precursor source.

**SOLUTION:** In this method, a thin film is grown on a substrate placed in a reaction chamber according to an ALD method. A vaporized reactant is introduced from the reactant source via a first conduit into the reaction chamber. The above reactant is supplied repeatedly in the form of a vapor-phase pulse alternately with a vapor-phase pulse of at least one other reactant into the above reaction chamber and allowed to react with the surface of the substrate, by which a thin film compound is deposited on the substrate. By supplying, between the respective vapor-phase pulses of the different reactants, inert gas into the first conduit via a second conduit connected to the above first conduit a vapor-phase barrier is formed against the flow of the vapor-phase reactant flowing from the reactant source via the first conduit into the reaction chamber, and the inert gas is drawn out of the first conduit via a third conduit connected to the first conduit on the upstream side of the second conduit.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] It is the approach of growing up a thin film according to the ALD method on the substrate put on the reaction chamber. - A reactant is made to evaporate from the reactant generation source maintained at evaporation temperature, and it is -. The evaporated reactant is led to a reaction chamber through the 1st conduit, and it is -. The above-mentioned reactant by gaseous-phase pulse form voice The gaseous-phase pulse of other at least one reactant, and by turns, the repeat above-mentioned reaction chamber is supplied and it is -. The evaporated reactant Before supplying this to a reaction chamber, they are through and - to a purification machine. Each above process which the above-mentioned gaseous-phase-reaction object is made to react with the front face of a substrate with reaction temperature, and forms a thin film compound on a substrate is included, and it is -. Between the gaseous-phase pulse of a reactant, and a gaseous-phase pulse By supplying inert gas to the 1st conduit through the 2nd conduit connected to the 1st conduit of the above in a node A gaseous-phase barrier is formed to the flow of the gaseous-phase-reaction object to [ through the 1st conduit ] in a reaction chamber from a reactant generation source. - Approach characterized by the above thing which is the same as the condensation temperature of a gaseous-phase-reaction object, or is maintained at temperature higher than it, and draws out inert gas from the 1st conduit through the 3rd conduit connected to the 1st conduit by the upstream from the 2nd conduit.

[Claim 2] The approach according to claim 1 the inert gas supplied through the 2nd conduit crosses more than die length with the 1st conduit, and flows to the flow and the reverse sense of a reactant.

[Claim 3] The approach according to claim 1 by which the 2nd conduit is the same as reaction temperature, or is maintained at temperature lower than it.

[Claim 4] Claims 1-3 which the 2nd conduit becomes from an open gas passageway are the approaches of a publication either.

[Claim 5] supplying inert gas to the 1st conduit by the downstream from the location which the 2nd conduit connects to the 1st conduit -- the 1st conduit -- either of claims 1-4 which pass inert gas to the flow and the reverse sense of a reactant in inside -- the approach of a publication.

[Claim 6] Claims 1-5 a purification machine is a filter, a ceramic molecular sieve, or an electrostatic filter, and is [ claims ] what can separate the drop currently distributed in it, a solid particulate, or the molecule of the minimum molecule size from the flow of reactant gas are the approaches of a publication either.

[Claim 7] The component to which a purification machine exists in the flow of reactant gas, and claims 1-5 it is [ claims ] the purification machine of the active mold which has the functional group to which it can react are the approach of a publication either.

[Claim 8] the solid-state or liquid reactant which the 1st conduit has connected the reactant generation source and the reaction chamber, and was evaporated -- the passage of a reactant -- meeting -- the 1st conduit -- either of claims 1-7 which do not contain the suspension object or solid particulate in the filter put on inside -- the approach of a publication.

[Claim 9] The approach according to claim 8 which the 2nd conduit connects to the 1st conduit in the location between a filter and a reaction chamber.

[Claim 10] The approach according to claim 9 the gas stream which passes a filter flows to an one direction.

[Claim 11] The approach according to claim 9 or 10 by which a gaseous-phase barrier is formed between a filter and a reaction chamber.

[Claim 12] The approach according to claim 8 which the 2nd conduit connects to the 1st conduit in the location between a reactant generation source and a filter.

[Claim 13] The approach according to claim 12 which the 3rd conduit connects to the 1st conduit in the location between the node of the 1st conduit and the 2nd conduit, and a reactant generation source.

[Claim 14] The approach of one of the above given in a claim the reactant generation source is well-informed about the 1st conduit and freedom.

[Claim 15] an unreacted gaseous-phase-reaction object -- an outlet -- lengthen and blunder from a reaction chamber through a conduit -- the 3rd conduit -- the outlet -- the approach of one of the above given in a claim linked to a conduit.

[Claim 16] Claims 1-14 which the 3rd conduit connects to the exhaust air means established independently are the approaches of a publication either.

[Claim 17] The approach of one of the above given in a claim using inert gas as carrier gas of the vaporized solid-state or a liquid reactant.

[Claim 18] The approach according to claim 17 by which all are led to a drain through the 3rd conduit substantially [ the gaseous-phase-reaction object from a reactant generation source ] between the pulses and pulses which supply a gaseous-phase-reaction object to a reaction chamber.

[Claim 19] The approach of one of the above it is made to make the remainder of the reactant which the 3rd conduit connected to the condenser maintained at a lower pressure and/or temperature, and evaporated condense given in a claim.

[Claim 20] The approach of one of the above given in a claim the 3rd conduit connects inert gas to the 4th conduit for supplying the 3rd conduit.

[Claim 21] The approach according to claim 19 of supplying inert gas to the 3rd conduit, in order to reduce the amount of the gas drawn out from the 1st conduit.

[Claim 22] The approach according to claim 20 or 21 by which inert gas is supplied into pulse delivery of a reactant.

[Claim 23] For inert gas, claims 20-22 supplied to the 3rd conduit by the upstream rather than all flow rate limiters are the approaches of a publication either.

[Claim 24] Inert gas is the approach of one of the above supplied to a reaction chamber between the gaseous-phase pulse of a reactant, and a gaseous-phase pulse given in a claim.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to manufacture of a thin film. Especially this invention relates to the approach of growing up a thin film on a substrate. In this approach, a substrate is placed all over a reaction chamber, it is put to the surface reaction of two or more gaseous-phase-reaction objects, and a thin film is formed by the ALD method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, it is known for vacuum deposition, molecular beam epitaxy (MBE) and other similar vacuum depositing methods, the various strange methods (a low voltage method and an organic metal CVD, or plasma strengthening CVD) of chemical vacuum deposition (CVD), and the technical field concerned outlined Following ALD instead of this as atomic layer deposition, and is made to grow up before using the deposition approach based on the mutual surface reaction currently called atomic layer epitaxy, i.e., "ALE", and a thin film is \*\*\*\*. The equipment used for an ALD process is ASM of Finland country Espo at the name of ALCVDTM. Microchemistry It is supplied from Oy. In addition to other variables, a thin film growth rate is influenced by the concentration of a start raw material inflow in the MBE method and a CVD method. In order to obtain surface smooth nature with the uniform thin film manufactured using these approaches, the concentration of a start raw material and reactivity must be maintained at homogeneity over all the surface fields of a substrate. Supposing start raw material of each other which is different like [ in the case of a CVD method ] before arriving at a substrate front face is mixed, the possibility of the mutual reaction between reaction components is what always drew near. The danger that will be the supply line of a gas reactant and a particle will already be formed here arises. This impalpable powder makes the quality of the thin film generally deposited deteriorate. But generating of the \*\*\*\* reaction in MBE or a CVD reactor is avoidable by heating a reactant for the first time for example, on a substrate. A desired reaction can also be made not only according to heating but to start with the help of the plasma or other similar activation means.

[0003] In the MBE method and a CVD method, the growth rate of a thin film is adjusted by controlling the inflow rate of the start raw material which mainly collides with a substrate. By contrast, the thin film growth rate in the ALD method is not by the concentration or other quality of a start raw material inflow, and is controlled by the substrate surface characteristic. Even free being required in the ALD method is that a start raw material is supplied on a substrate by sufficient concentration for film growth.

[0004] The ALD method is indicated by the Finland country patent No. 52,359, No. 57,975, U.S. Pat. No. 4,058,430, and No. 4,389,973. Furthermore, some equipment configurations which were suitable for the Finland country patent No. 97,730, No. 97,731, and No. 100,409 enforcing the approach concerned are indicated. The equipment for thin film deposition is MaterialScience further. Report It is indicated by 4 (7), (1989), p.261 and Tyhjotekniikka (vacuum technology), ISBN 951-794-422-5, and pp.253-261.

[0005] In the ALD method, the molecular layer saturated completely is formed on it by carrying out the sweep of an atom or the molecule on a substrate, and colliding with the front face continuously. According to the conventional technique well-known from the Finland country patent No. 57,975 specification, the protection gas pulse which forms the diffusion barrier which sweeps away a superfluous start raw material and a gas resultant follows the saturation process concerned from a substrate. Mutual mixing of a continuous reactant pulse must be avoided. The protection gas pulse for forming the diffusion barrier which separates mutually the pulse which a different start raw material follows, and the continuous start raw material pulse concerned enables growth of the thin film in the rate controlled by the surface chemistry property of the different raw material concerned. Pulse occurrence of a gas reactant and purge gas is controlled by the bulb.

[0006] The essential description of an ALD process is what condensation of a reactant [ / near the reaction chamber ] should be avoided for, especially -- the conduit between a reactant generation source and a reaction chamber -- condensation of the reactant on the substrate inside and in a reaction chamber makes the quality of a thin film deteriorate remarkably. It distributes in a reactant style and the drop or particle condensed or sublimated in the reactant supply way has a possibility of producing heterogeneity in a thin film. The same thing is applied to the solid particulate on the thin film in a reaction chamber, or condensation of a drop. Thus, an ALD process is operated so that the temperature in the equipment ("hot zone") which connects a reactant generation source and the outlet of a reaction chamber mutually may not fall below to the condensation temperature of a reactant.

[0007] The temperature of an ALD process is defined with the reactant used and the pressure applied. Generally it is between the evaporation temperature of a reactant, and decomposition temperature. Usually, the temperature is about 25 degrees C to 500 degrees C. There is a clear inclination which uses a low volatility reactant like a solid-state or a high-boiling point precursor. This reactant is more easy handling. However, an applicable temperature requirement is clearly higher than the thing of the reactant of a gas or a liquid. Usually, 250 degrees C - 500 degrees C of sources of a solid-state are typically used at the temperature of the range of 300 degrees C - 450 degrees C. A pressure range does not exceed 50mbars preferably about one to 100 mbar typically.

[0008] When using a solid reactant generation source, since it always is not enough to make possible sufficiently powerful flow of the gaseous-phase-reaction object pulse from it to a reaction chamber, carrier gas must be used for the vapor pressure of the generation source concerned in order to supply a reactant steam. Since many of sources of a solid-state are the powder objects containing the very detailed matter (dust), when the flow of carrier gas flows through a reactant ingredient, it has the danger of contamination of the gaseous-phase-reaction object pulse by the small solid particulate. These particles check growth of a thin film. The liquid reactant which has a high-boiling point also faces the same problem in that the flow of carrier gas may generate fog by the detailed drop distributed in it, before being supplied to a reaction chamber, in order that [ therefore, ] a gas reactant pulse may remove what kind of liquid which exists in a gas stream, a drop, or a solid particulate -- a purification machine -- probably, it must be preferably led to an electrostatic purification machine. There is the conventional filter with which a gas stream flows as this purification machine through the layer of the foam which has a macromolecule hole.

[0009] The actuation in an elevated temperature will impose [ rather than ] severe requirements to ALD equipment with the inclination which uses the reactant which has the high boiling point or sublimation temperature from the condensation temperature of a reactant which used the reactant which does not contain the particle or drop which may check the fundamental requirement of ALD, i.e., uniform growth of a thin film. Typically, it is necessary to design this equipment so that reliable actuation in the elevated temperature of the range of about 250-500 degrees C and reduced pressure can be performed. Thus, the equipment used by the hot zone must be equal to an operation of the reactant to which it not only must bear such temperature, but reactivity evaporated the ingredient in the temperature concerned. These conditions are required especially of the gasket and packing of the mechanical bulb conventionally used for pulse occurrence of a reactant and purge gas, the bulb concerned, and other fittings. Wear of the polymeric materials currently used for these gaskets and packing will cause the problem of dust further, and will produce contamination of a gaseous-phase-reaction object pulse. Thus, it is necessary to add an electrostatic purification machine to the ALD equipment designed for several reasons for use of the raw material of a solid-state or/and a liquid.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the new method of growing up a thin film by the ALD method on the substrate placed into the reaction chamber. Especially the purpose of this invention is offering the approach the ALD method's being enforced, using a purification machine and making wear of cost and a process unit into min, in order to remove the solid particulate or drop which uses the reactant generation source of a solid-state or a liquid, for example, is emitted from a precursor generation source.

[0011] These purpose and other purposes are attained by invention by which was indicated and the claim was carried out to below with the dominance point over the well-known approach of becoming clear by the following publications.

[0012]

[Means for Solving the Problem] the conduit which connects a reactant generation source and a reaction chamber mutually for the mechanical bulb currently used for this invention controlling pulse occurrence of

the flow of the reactant from the generation source of a precursor to a reaction chamber, i.e., a reactant, conventionally -- generally it is based on the idea of permuting by the gas stream barrier formed in inside by inactive or non-reactivity gas. These gas barriers are generated by the time interval between two continuous pulses of reaction-of-identity object gas. This time interval usually includes the purge pulse, the pulse of another reactant, and the further purge pulse.

[0013] said interconnect which calls this invention the 1st conduit to below in fact -- a conduit -- it carries out by supplying inert gas through the 1st conduit and the 2nd connected conduit to inside in a node. the discharge which has connected inert gas subsequently to the 1st conduit -- it is drawn out from the 1st conduit through a conduit (following the "3rd conduit"). The 3rd conduit bypasses a reactor, is the same as the condensation temperature of a gaseous-phase-reaction object, or is maintained at temperature higher than it. By connecting the 3rd conduit with the 1st conduit by the upstream from the connection of the 2nd conduit, it becomes possible to counter the flow of the evaporated reactant which goes to a reaction chamber from a reactant generation source through the 1st conduit, and to form a gaseous-phase barrier. More specifically, this invention approach is characterized by the place indicated by the description part of claim 1.

[0014] A great advantage is acquired by this invention. That is, it is avoidable that mechanical parts operate in all the parts currently operated at the temperature exceeding evaporation temperature or almost all parts according to this process. Actuation of this adjustment device called "an inert gas bulb operation" to below cannot be trusted, and is not sensitive to fluctuation of the chemical property of a precursor. Since moving parts are not included, the need for investment cost and a maintenance effort decreases fairly. Pulse occurrence of a reactant can be carried out by the inert gas bulb operation system only using one bulb which controls the flow of the carrier gas from the source of non-reactivity gas, or the source of inert gas to a precursor generation source so that the following may discuss in a detail. This bulb can be maintained at ordinary temperature and does not touch a reactant and directly. discharge -- by maintaining the temperature of a conduit at the temperature exceeding the evaporation temperature of a reactant, condensation of the reactant in the hot zone of equipment is avoidable. a purge phase -- setting -- the 3rd conduit -- are recording of the reactant condensed to inside is not seen. All the parts of equipment have more little formation of the particle which is maintained at clarification and may trespass upon a reaction chamber. Waste of the precursor in a purge cycle can be made into the minimum by giving a static gas stream condition to a raw material.

[0015] the conduit with which a purification machine connects a reactant generation source and a reaction chamber mutually -- according to the suitable operation gestalt currently added to inside, an inert gas barrier is prepared in the downstream of a purification machine, and gas flows in a purification vessel in all actuation of the ALD method in an one direction. Since the flow direction which passes a purification machine does not change, the danger that the particle or drop by which the purification machine was adsorbed will be emitted from there is removed. Next, this invention is examined in more detail by referring to an attached drawing in addition to the following detailed explanation.

[0016]

[Embodiment of the Invention] It is the approach which this invention offers of growing up a thin film on a substrate, and this approach places a substrate all over a reaction chamber, is made to react with two or more gaseous-phase-reaction objects on a front face, and makes a thin film form by the ALD method.

[0017] Generally this approach leads the reactant which makes the following process:reactants evaporate from a reactant generation source and of which; evaporation was done to a reaction chamber through the 1st conduit, and is gaseous-phase pulse form voice in a reaction chamber about this reactant. the gaseous-phase pulse of other at least one reactant, and alternation -- repeating -- introducing --; -- these gaseous-phase-reaction objects are made to react with the front face and reaction temperature of a substrate, and it consists of a process which makes a thin film compound make on a substrate.

[0018] according to this invention -- inert gas -- using -- a gaseous-phase barrier -- making -- under a purge and supply of other reactants -- a reactant -- reactant supply -- it prevents leaking and coming out from a conduit all over a reaction chamber. therefore, the conduit with which this invention connects a reactant generation source and a reaction chamber -- it includes making a gaseous-phase barrier in the part which has either this side of a purification machine, or the back in inside. This gaseous-phase barrier consists of flow of a desirable non-reactant gas (more generally it is called "inert gas" to below), and the flow of the reactant which evaporated this flow flows to the reverse sense. The point that inert gas goes into the 1st conduit through the 2nd conduit is located in the downstream (a reactant related with the usual flow direction which goes to a reaction chamber from a generation source) from the location where inert gas is drawn out from a

conduit. In this way, the inert gas supplied through the 2nd conduit about the length which has the 1st conduit at least goes to the flow and the opposite direction of a reactant.

[0019] If it summarizes, while the bulb operation by inert gas arises, by the barrier zone (between nodes with the 2nd and 3rd conduits in the 1st conduit) of the 1st conduit, the gas stream pattern of going to the way of a reactant generation source will be seen toward a reaction chamber during pulse occurrence. after -- more -- \*\*\*\*\* -- in order to cut down useless consumption of the reactant under pulse occurrence by one of the desirable operation gestalten like -- the 3rd conduit -- a barrier zone may be prepared in inside.

[0020] The word "inactive" "gas" says among the text the gaseous thing which is introduced into reaction space and can prevent the reaction which is not desirable about a reactant and each substrate. By the approach of this invention, inert gas is preferably used also as a carrier gas of the gaseous-phase pulse of a reactant, and is used for giving the gas barrier by which it is made for the remainder of a reactant not to flow in all over a reaction chamber during the purge of a reaction chamber especially. Being mentioned as inert gas suitable for using it for this approach has rare gas, such as non-reactivity gas, such as nitrogen gas, and an argon.

[0021] "A purge of a reaction chamber" means supplying inert gas to a reaction chamber between the gaseous-phase pulse of a reactant, and a gaseous-phase pulse. Before introducing the following pulse, a purge is performed in order to lower the residual concentration of a front gaseous-phase pulse.

[0022] The word "reactant" puts with a vaporizable ingredient among the text a substrate front face and the thing which can react. Usually the reactant which belongs to two different groups by the ALD method is used. A reactant can be a solid-state, a liquid, or a gas. The word "metallicity reactant" is used also for a metallic element also about metallic compounds. Suitable metallicity reactants are metal halogenides, such as a chloride and a bromide, and an organometallic compound like a thd complex compound. As a metallicity reactant, Zn, ZnCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, calcium (thd)<sub>2</sub>, 3(CH<sub>3</sub>) aluminum, and Cp<sub>2</sub>Mg can be mentioned. The word "nonmetal sexual response object" is used for a metallicity reactant, the compound which can react, and an element. Water, sulfur, a hydrogen sulfide, and ammonia can be mentioned as a nonmetal sexual response object. The word "precursor" is used for a "reactant" and homonymy.

[0023] This invention is suitable for especially using the precursor which is a liquid or a solid-state in ordinary temperature ordinary pressure.

[0024] A "reactant generation source" can pay reactant ingredients and points out receptacles, such as a container which can make a reactant evaporate in it. This is equipped with the outlet nozzle which can connect with the conduit which connects an introductory nozzle, and the generation source and reaction chamber for usually introducing carrier gas into a container. A reactant generation source can be equipped with the independent heating means. Or it can also heat by supplying the heated carrier gas into a container. An introductory nozzle is prepared in the flow rate bulb which usually adjusts the flow of the carrier gas which flows in into a container. As for an outlet nozzle, it is desirable that do not connect with a bulb but it is open for free passage to the 1st conduit and freedom.

[0025] Tubing made from a metal or glass has tied the reactant generation source and the reaction chamber with "the 1st conduit" mutually. As explained below, the 1st conduit is equipped with at least two connection branch pipes, one is for introducing inert gas (by the way a conduit [ Inert gas supply nozzle ] connection), and another is for drawing out inert gas.

[0026] An impurity called the solid particulate and drop of a reaction chamber fine in this side is removed from a reactant pulse by the "purification machine." Although separation of an impurity can be performed based on a particle or molecular size, it can also be based on the chemical property of an impurity, or electrostatic charge. By one of the desirable operation gestalten, a purification machine consists of a filter or a molecular sieve especially. Moreover, an electrostatic filter, the existing specific compound (for example, water in a precursor steam), and the chemical purification machine which has the functional group which can react can also be used. although a purification machine can also be constituted as a separate purification unit or a purification container, or it incorporates a purification machine between precursor matter (front face) among a reactant generation source -- or the passage of a reactant -- meeting -- the 1st conduit -- a location suitable at the relation between inside and an inert gas supply nozzle -- constructing -- substance -- things are desirable.

[0027] According to one of the desirable operation gestalten, the 3rd conduit consists of an open gas passageway. The word "disconnection" means the gas passageway which is not equipped with the bulb which can be closed completely. However, a flow rate limiter like a capillary tube may be prepared. The 3rd conduit is bypassing the reaction chamber and constitutes the drain of the 1st conduit. In order to avoid condensation, the temperature of the 3rd conduit is the same as the condensation temperature of a gaseous-

phase-reaction object, or is kept higher than it. Moreover, it is the same as reaction temperature, or is kept desirable to temperature lower than it.

[0028] It can connect with the 1st conduit in the location between a filter and a reaction chamber, and the 2nd conduit can make the gas stream of the one direction which passes a filter. With this operation gestalt, a gaseous-phase barrier is formed between a filter and a reaction chamber. The 2nd conduit is also connectable with the 1st conduit in the location between a reactant generation source and a filter.

[0029] The 3rd conduit (drain) is connectable with the 1st conduit between the node of the 1st conduit and the 2nd conduit, and a reactant generation source. an unreacted gaseous-phase-reaction object -- an outlet -- although drawn out from a reaction chamber through a conduit -- the 3rd conduit -- this outlet -- it is connectable with a conduit. However, the 3rd conduit may be connected to a separate exhaust air means.

[0030] In one of the desirable operation gestalten, the gaseous-phase-reaction object from a generation source is substantially led to a drain through the 3rd conduit altogether between the pulses and pulses which supply a gaseous-phase-reaction object to a reaction chamber. Also during occurrence of the reactant pulse from a reactant generation source, since the 3rd conduit is not closed by the bulb, a small amount of precursor is flowing from the generation source to the 3rd conduit also during occurrence of a reactant pulse.

[0031] The reactant steam of the surplus drawn out through the 3rd conduit can be recycled. However, it is more desirable to discard a reactant. In one of the operation gestalten, the 3rd conduit is connected to a condenser, and this condenser has made a pressure and/or temperature low so that the residue of the evaporated reactant may condense.

[0032] There is less flow of the inert gas which passes along the 3rd conduit than the flow of the gas which usually passes along the 1st conduit. however, the following examples describe -- as -- a case -- a drain -- it may be necessary to enlarge flow which passes along a conduit. Generally, the flow which passes along the 3rd conduit is about 1/5 of the flow which passes along the 1st conduit. It is 10% or less few especially more preferably than 15% which flows to a reaction chamber through the 1st conduit preferably of an amount. In order to make into min the reactant lost through the 3rd conduit during pulse occurrence, the 4th conduit is connectable with the 3rd conduit. Inert gas is supplied to the flow and the reverse sense of gas which are drawn out from the 1st conduit through this 4th conduit at the 3rd conduit. In this way, the inert gas supplied from the 4th conduit becomes what a reactant steam "is put back for" back to the direction of the 1st conduit. Another advantage of introducing inert gas separately is that the precursor in inert gas is diluted, and, thereby, a condensation inclination is eased.

[0033] in order to adjust the relative rate of flow of the 1st and the 3rd conduit -- the 3rd conduit -- it is desirable to include a flow rate limiter in inside. A static diaphragm like a capillary tube part exchangeable according to a situation as such a flow rate limiter can be used. Since a static diaphragm does not have the part which moves, it excels in endurance.

[0034] By supplying inert gas to the location between the upstream, i.e., a flow rate limiter, and the node to the 1st conduit from the flow rate limiter of the 4th conduit to the 3rd conduit, another gas barrier zone can be formed into 1 pulse load, and loss of a precursor can be reduced. This description is discussed in more detail in the following examples. [0035] This invention can be carried out in relation to the specific gestalt of the ALD method indicated more by the detail in another application of the same applicant. The gestalt carries out the chemical reaction of the residual component of a former gaseous-phase pulse, and it is based on the way of thinking of changing into the resultant which does not block ALD growth of the thin film on the substrate placed into the reaction chamber in the component. A solid-state resultant generates. This product is separately removable from a reactor. Preferably, some reactant molecules of future gaseous-phase pulses fall victim, and it is used in order to depletion-ize residual concentration of a former gaseous-phase pulse chemically. Therefore, according to this gestalt, before future gaseous-phase pulses are supplied to a reaction chamber, future gaseous-phase pulses generate the resultant of the reactant of future gaseous-phase pulses, and the reactant of a former gaseous-phase pulse by contacting the residual component of a former gaseous-phase pulse.

[0036] The reactant of the gaseous-phase pulse which has a preliminary reaction region in the upstream immediately, and continues there of a reaction chamber can react mutually by the gaseous phase, and the equipment of the above-mentioned specific ALD gestalt can produce a solid-state product. As for this preliminary reaction region, it is desirable to be operated under conditions to which CVD growth of the resultant between future gaseous-phase pulses is urged, on the other hand the above-mentioned reaction chamber which forms the 2nd reaction zone is operated under conditions to which ALD growth of a thin film is urged.

[0037] Drawing 1 shows the desirable ALD equipment incorporating a preliminary reaction machine unit. The general principle of this invention is explained based on drawing. The various modes which carry out the concept of this inert gas bulb operation are verified in more detail about one example.

[0038] The equipment of drawing 1 consists of two reactant generation sources, the preliminary reaction space 3, and the reaction chamber 4 for the reactants A and B shown with signs 1 and 2, respectively. The flow rate limiter 21 was formed and the reaction chamber outlet pipe 5 is connected with the exhaust air pump 6. While using inert gas like nitrogen as carrier gas of a reactant pulse, it is used also for the purge of the preliminary reaction space and the reaction chamber which are performed between the pulses of reactant gas. Bulbs 7 and 8 are inserted in each of the conduits 9 and 10 between the source of inert gas, and the reactant generation sources 1 and 2.

[0039] The reactant generation sources 1 and 2 are connected with the preliminary reaction space 3 with conduits 11 and 12 again, respectively, and they join the inert gas supply lines 13 and 14 before the preliminary reaction space 3. conduits 11 and 12 -- each -- disconnection -- it is connected with the outlet pipe of a reaction chamber through conduits 15 and 16.

[0040] conduits 11 and 12 -- a reactant generation source and disconnection -- the filter is incorporated between the nodes of conduits 15 and 16 ( drawing 1 un-illustrating).

[0041] the flow of the reactant [ bulbs 17 and 18 are formed in supply lines 13 and 14, and the flow rate limiters 19 and 20 are formed in conduits 15 and 16, and ]-by this gas under reactant pulse occurrence -- bypass discharge -- it has turned to not the conduits 15 and 16 but preliminary reaction space, and a reaction chamber.

[0042] a carrier gas -- conduits 9 and 10 -- each -- by-pass lines (the 4th conduit) 22 and 23 -- minding -- the upstream of the flow rate limiters 19 and 20 -- discharge -- it is connected with conduits 15 and 16. This flow is restricted by capillary tubes 24 and 25.

[0043] As shown by the broken line, the conduit which connects the reactant generation sources 1 and 2, the preliminary reaction space 3, a reaction chamber 4, and them forms the "hot zone", and the temperature in it is beyond the evaporation temperature of a reactant. although based also on a precursor -- typical -- the temperature -- the range of 25-500 degrees C -- it is about 50-450 degrees C especially. Although an atmospheric pressure is sufficient as the pressure in the gas passageway which is well-informed about the inside of a reaction chamber and a reaction chamber, and freedom, it is preferably operated especially under reduced pressure by the pressure of the range of 1-100mb (102-104Pa).

[0044] This equipment is operated as follows. From the source of inert gas, gas is flowing by the fixed rate of flow. When opening a bulb 7, a supply line 13 is closed by the bulb 17. then, inert gas passes a reactant ingredient and flows (or the gas space close to a reactant ingredient -- passing). Therefore, the carrier gas containing Precursor A flows toward the preliminary reaction space 3 and a reaction chamber 4 from the reactant generation source 1. Moreover, even if inert gas passes along a conduit 22, it flows. in this way, the inert gas included in a conduit 15 -- the flow of a precursor steam -- discharge -- the barrier which prevents going into a conduit will be formed. If a bulb 7 is closed and Rhine 13 is opened, since the flow of the inert gas of the reverse sense will arise into the part between the gas line 13 of the reactant gas lines 11, and a conduit 15, a gaseous-phase barrier is formed in the reactant gas line 11. Reaction space is washed by the inert gas supplied through Rhine 13 (Flushing).

[0045] Also after Flushing, the front face of the gas passageway in a system and the residue of the precursor A weakly combined with the front face in a gas line 13 or preliminary reaction space will remain slightly especially. If a bulb 8 is opened and supply lines 13 and 14 are closed, it combines with the precursor A by which Precursor B flows in the preliminary reaction space 3, and remains in a preliminary reaction space front face, and Precursor B will flow to a reaction chamber 4 continuously. That is, the chemical purge of the precursor residue is performed. If Reactant A and Reactant B meet in preliminary reaction space, CVD growth will take place. The solid-state resultant of the preliminary reaction space 3 is removed apart from the ALD growth thin film in a reaction chamber 4. In a desirable mode, a resultant is especially deposited on a destroyable substrate. However, a resultant may be formed also in the wall of the equipment which constitutes preliminary reaction space, performs defecation (cleaning) thru/or washing (cleansing) of a wall in that case, and removes a resultant.

[0046] The mode indicated by drawing 1 is convenient at the point that the amount of moving part is not in a hot zone. Therefore, as for bulbs 17 and 18, it is desirable to consist of the usual capillary tube instead of a mechanical bulb. Or you may make it place bulbs 17 and 18 out of the field (hot zone) surrounded with the broken line. In that case, it is desirable to prevent forming the small bypass for inert gas (or leakage and a cone bulb) in a bulb, and condensation of a source material arising near the bulbs 17 and 18.

[0047] Drawing 2 shows the mode which this invention simplified, and this consists of a raw material flow-system [ which was unified using the capillary tube limiter ], inert gas bulb operation, raw material flash plate, hot drain, and particle filter, and additional inert gas (nitrogen) feed ( $P_s > P_p$  with system \*\* higher than a precursor partial pressure). In drawing, signs 21, 22, and 23 are bulbs. A bulb 21 is for controlling the flow of a carrier gas, a bulb 22 is for controlling the flow of the purge gas which passes along a raw material 24, and a bulb 23 is for controlling the flow of the purge gas which passes along a bypass line 25 (23 is the bulb of additional gas). A sign 26 expresses a purification machine (see the above), and a sign 27 expresses a reaction chamber. Signs 28 and 29 express the source of nitrogen gas. Signs 30-32 express a capillary tube limiter.

[0048] In this mode, additional nitrogen will be supplied from the source 28 of purge gas, and the back suction capillary tube gas line 33 will be closed between precursor pulses. Diffusion barrier passage is formed in Rhine 34. This mode is good to use for the source of material gas, and the R/C circuit which it has combining a purification machine. It is the advantageous point that this mode of there being no loss of a precursor between pulse cycles is exceptional.

[0049]

[Example] The conduit for removing inert gas from the conduit (the 2nd conduit) for introducing inert gas into the conduit (the 1st conduit) for having the diameter of a quadrant inch (about 6mm) for the configuration of the process by this invention, and connecting 1 reactant generation source to a reactor, and two communication trunks, and three communication trunk (the 3rd conduit) It examined by assembling the ALD method unit using piping to constitute.

[0050] The 3rd conduit was connected to the 1st conduit in the distance of about 10cm from the node of the 2nd conduit. Hereafter, the part of the 1st conduit over during these two nodes is called a "barrier zone" or a "barrier part." The porosity filter layer was included in the 1st conduit between the reactant generation source and the node of the 3rd conduit. The examined reactant generation source consisted of the various solid-state and various liquid precursor which were led to the reactor with carrier gas through the 1st conduit from the reactant generation source. In the exam, carrier gas was what consists of nitrogen.

[0051] The flow which passes along the 2nd conduit of the barrier gas of a nitrogen gas system was controlled by the massflow controller and the bulb. The amount of the gas discharged from the 1st conduit via the 3rd conduit was controlled by the exchangeable capillary tube throttle valve prepared in the 3rd conduit. (Pass the 2nd conduit and/or reactant generation source respectively) The part was discharged through the 3rd conduit among the gas supplied to piping, and the remainder was discharged through the outlet pipe of a reaction chamber.

[0052] a gas flow rate -- the 3rd conduit, i.e., discharge, -- the connection to which the gas stream which goes via a conduit faces to a reactor from a reactant generation source -- a conduit (the 1st conduit) -- it was selected so that it might become sufficiently large preventing inner diffusion. The amount of any reactants which invade into a barrier zone by diffusion was 1 ppm order. However, the actually used rate of flow was larger so that the barrier effectiveness might be made into max. Barrier styles were about 20 sccm(s) (a part for legislation cm [ in normal pressure and temperature ]/is expressed "sccm, i.e., "standard legislation cm per minute","). When the flow of the carrier gas for the flow of the barrier nitrogen under barrier formation and the reactant generation source between under pulse occurrence was 200sccm(s), the gas stream which passed through the reactor is about 90% of the total gas stream, and about 10% of the total gas stream flowed to the drain pipe. the conduit with which similarly a barrier style (or powerful, as a matter of fact quite larger flow than flow required to form a barrier) also faces to a reactor -- it can bring inside. This flow prevents the diffusion which goes to a reactant generation source from a reactor.

[0053] Piping was taken as the magnitude which can form two paths out of range [ an above-mentioned barrier zone ]. The conductance ratio between the two paths is 1/10 (drain passage / reactor). The flow in tubing was distributed between passage corresponding to the conductance ratio. Barrier zone \*\* differs or from drain pipe \*\* a little in practice. Otherwise, the flow of the gas from a barrier zone to a drain will be lost. But differential pressure required to produce such small flow is very small as compared with the differential pressure required of acquiring sufficient gas stream which lets a drain diaphragm or a reactor pass. If required, the fluctuation in drain flow can be compensated by making for example, a drain diaphragm into the dimension beyond the need. The pressure of a barrier zone was about 3mb (about 300Pa), and the pressure in pump system piping was about 0.1mb (about 10Pa). When a process was performed, there was small fluctuation of a pressure. It is because there is a reactant gas which only a carrier gas is supplied to a barrier zone during barrier formation to the same capacity being introduced into a reactant generation source as a carrier gas during pulse occurrence, consequently is supplied to the 1st

conduit during pulse occurrence.

[0054] Pulse occurrence was performed as follows. First, the reactant generation source was held to barrier Aiuchi. That is, the gaseous-phase barrier was formed into the barrier zone by introducing nitrogen into the barrier zone of the 1st conduit through the 2nd conduit. The nitrogen style was divided into two flow in this part of the 1st conduit. One side faced to the reactor and another side faced to the reactant generation source. That is, the barrier was formed bidirectionally.

[0055] In the barrier zone, the nitrogen style of the direction turned to the reactant generation source led all the precursor molecules by which diffusion installation was carried out to incorporation and a drain. Subsequently, the reactant steam was carried through the 3rd conduit and discharged from equipment.

[0056] When the source of a precursor was activated, the nitrogen style used since a gaseous-phase barrier is produced was passed as carrier gas through the source of this, and the flow was turned to the 1st conduit, and it passed through the filter, and went into the barrier part of the 1st conduit. Since the 3rd conduit was disconnection, flow was divided into two parts. On the other hand (small part), although it went into the 3rd conduit, the direction of a main part (90%) was led to the reactor. The unreacted remainder followed on carrier gas was made to join after a reaction in this side rather than the gas stream and pump which have passed along the 3rd conduit.

[0057] It is the description of this suitable mode of this invention for the gas stream in the barrier zone of the 1st conduit to be turned to a reactant generation source during barrier formation, and to be turned to a reactor during occurrence of a reactant pulse.

[0058] evaporation of a reactant -- a cause -- under pulse occurrence -- the conduit of equipment -- inside -- a little -- or -- since a pressure rises, in order to maintain fixed \*\* substantially covering all processes, two modes were examined that one mode should be chosen. the 1st alternative -- setting -- a drain -- supply of the direct nitrogen to a conduit (the 3rd conduit) was examined. The rate of the flow in this supply was about 1 of all flow/10. This flow went mainly to the drain and there was no reactant consumed by futility by flowing during pulse occurrence in a drain as a result.

[0059] Use of this kind of nitrogen style passed to a drain is suitable also when a filter has low conductance (filter with which the eye was got blocked). Such a filter becomes together with the volume of a reactant generation source (container), and forms RC (resistance-capacity) circuit. The pressure of reactant generating Gennai under pulse occurrence increases so that it may supply the gas stream of magnitude demanded through a filter.

[0060] A pressure is slowly discharged through a filter during barrier formation. If it puts in another way, leak gas will flow from a reactant generation source to a barrier part. If this gas stream is as large as equivalent (or sometimes larger than it) to that part of the total gas stream which flows through a drain, there is no barrier style which has the direction of the right then (that is, turned to the reactant generation source), or the rate of flow of that barrier style will not fully be large. In this case, machine operation must be delayed until a suitable barrier style is formed in a barrier zone. This delay makes equipment slow and worsens productivity. The speed of equipment can increase the ratio between a drain style and the flow to a reactor about 1/10 thru/or 1/1, or by enlarging more. Then, even when outflow is large, a required number sccm in a barrier part of flow rates can be secured. On the other hand, another problem appears. That is, the flow to the drain under pulse occurrence will become large, and the one half (or more than it) of a reactant will flow to the 3rd conduit to only the one half (or amount smaller than it) of a reactant flowing to a reactor. In order to eliminate expansion of this problem or to reduce, pulse installation of the inert gas can be carried out to the 3rd conduit during occurrence of a reactant pulse. Inert gas is preferably connected to the 3rd conduit before a capillary-restrictor machine (upstream). This inert gas is thrown away, is made into gas, and flows to a drain partially, and the direction of reactant gas flows to a reactor. thus -- this mode -- setting -- under pulse occurrence of the reactant to a reactor chamber -- a barrier style -- the 3rd conduit -- it is formed inside. It is possible to adjust the pressure in piping through this process, with the amount of the barrier gas introduced, so that uniformly.

[0061] A bulb can also adjust the flow introduced into a drain.

[0062] The important dominance point of the above-mentioned configuration is that use of equipment is not limited to a specific temperature requirement on condition that the ingredient of piping carries out [ not needing the pulse occurrence bulb by which equipment is operated within a hot zone, and ] durability to the situation enough.

[0063] In order to close the source of a reactor between the next operations and on account of the reason of maintenance and insurance, other components, such as a resistor, a manometer, and a bulb, can be included in equipment.

---

[Translation done.]

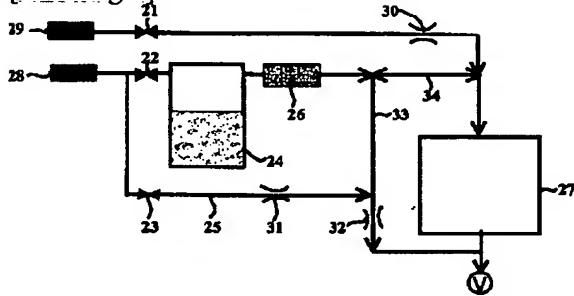
**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

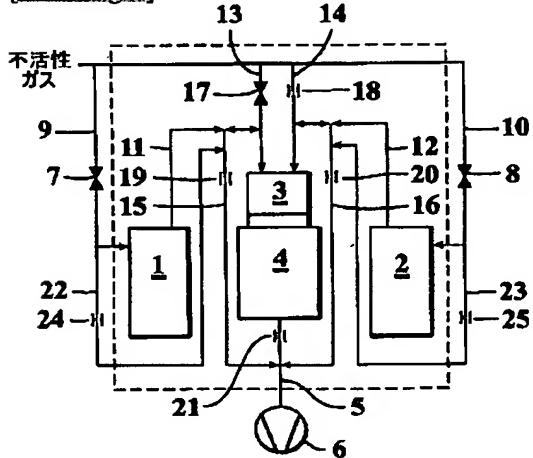
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 2]



**[Drawing 1]**



[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-004054  
 (43)Date of publication of application : 09.01.2002

(51)Int.CI.

C23C 16/455  
 B01J 3/00  
 B01J 3/02  
 B01J 19/00  
 B03C 3/28  
 H01L 21/205

(21)Application number : 2001-117468

(71)Applicant : ASM MICROCHEMISTRY OY

(22)Date of filing : 16.04.2001

(72)Inventor : LINDFORS SVEN  
 SOININEN PEKKA T

(30)Priority

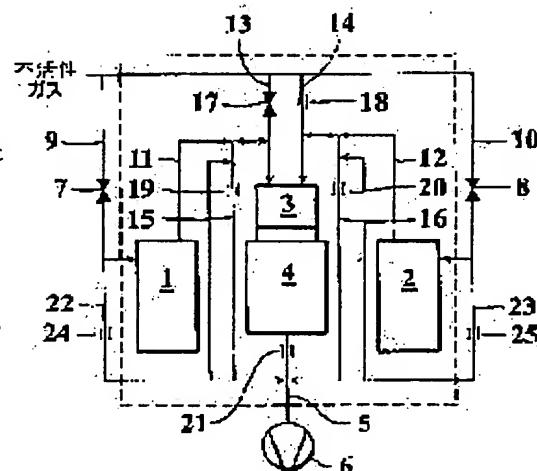
Priority number : 2000 20000900 Priority date : 14.04.2000 Priority country : FI

## (54) METHOD FOR GROWING THIN FILM ON SUBSTRATE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method by which an ALD method can be performed while minimizing cost and wear of a processing system by using a solid or liquid reactant source and also using a purifier for removing the solid particles or mist emitted from a precursor source.

**SOLUTION:** In this method, a thin film is grown on a substrate placed in a reaction chamber according to an ALD method. A vaporized reactant is introduced from the reactant source via a first conduit into the reaction chamber. The above reactant is supplied repeatedly in the form of a vapor-phase pulse alternately with a vapor-phase pulse of at least one other reactant into the above reaction chamber and allowed to react with the surface of the substrate, by which a thin film compound is deposited on the substrate. By supplying, between the respective vapor-phase pulses of the different reactants, inert gas into the first conduit via a second conduit connected to the above first conduit a vapor-phase barrier is formed against the flow of the vapor-phase reactant flowing from the reactant source via the first conduit into the reaction chamber, and the inert gas is drawn out of the first conduit via a third conduit connected to the first conduit on the upstream side of the second conduit.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against Examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-4054

(P2002-4054A)

(43)公開日 平成14年1月9日(2002.1.9)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 23 C 16/455  
B 01 J 3/00  
3/02  
19/00  
B 03 C 3/28

識別記号

F I  
C 23 C 16/455  
B 01 J 3/00  
3/02  
19/00  
B 03 C 3/28

テマコード<sup>8</sup>(参考)  
4 D 0 5 4  
J 4 G 0 7 5  
M 4 K 0 3 0  
M 5 F 0 4 5

審査請求 未請求 請求項の数24 OL (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-117468(P2001-117468)

(71)出願人 500480089

エイエスエム マイクロケミストリ オー  
ワイ

フィンランド国, エフアイエヌ-02630  
エスパー, クトヤンティエ 2 ピー

(72)発明者 スヴェン リンドフォルス  
フィンランド国 エフアイエヌ-02230  
エスパー, ヌオッタミエヘンティエ 8

(74)代理人 100064447

弁理士 岡部 正夫 (外11名)

(22)出願日 平成13年4月16日(2001.4.16)

最終頁に続く

(31)優先権主張番号 20000900

(32)優先日 平成12年4月14日(2000.4.14)

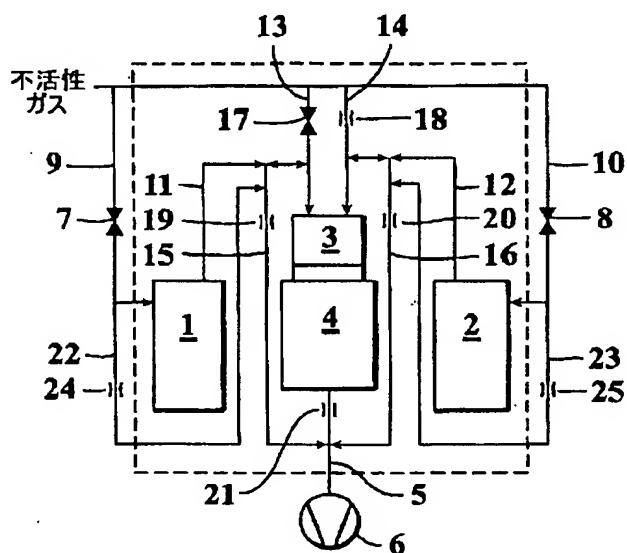
(33)優先権主張国 フィンランド(F I)

(54)【発明の名称】 基板上に薄膜を成長させる方法

(57)【要約】

【課題】 固体または液体の反応物発生源を使用し、前駆物質発生源から発せられる固体粒子または液滴を除去するために精製器を用い、コストとプロセス装置の磨耗を最小にしながらALD法を実施することができる方法を提供する。

【解決手段】 反応室に置いた基板の上にALD法に従って薄膜を成長させる方法であって、反応物発生源から気化した反応物を第1の導管を通じて反応室に導き、上記反応物を気相パルスの形態で、少なくとも1つの他の反応物の気相パルスと交互に、繰り返し上記反応室に供給し、基板の表面と反応させて基板上に薄膜化合物を形成する。反応物の気相パルスと気相パルスの間に、上記第1の導管に接続する第2の導管を通じて不活性ガスを第1の導管に供給することにより、反応物発生源から第1の導管を通って反応室内に至る気相反応物の流れに対して気相バリヤーを形成し、第2の導管より上流側で第1の導管に接続する第3の導管を通じて、不活性ガスを第1の導管から引き抜く。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応室に置いた基板の上に A L D 法に従って薄膜を成長させる方法であつて、

- 一 気化温度に保った反応物発生源から反応物を気化させ、
- 一 気化した反応物を第 1 の導管を通じて反応室に導き、
- 一 上記反応物を気相パルスの形態で、少なくとも 1 つの他の反応物の気相パルスと交互に、繰り返し上記反応室に供給し、
- 一 気化した反応物は、これを反応室に供給する前に精製器に通し、
- 一 上記気相反応物を反応温度で基板の表面と反応させて基板上に薄膜化合物を形成する、以上の各工程を含み、
- 一 反応物の気相パルスと気相パルスの間に、上記第 1 の導管に接続点で接続する第 2 の導管を通じて不活性ガスを第 1 の導管に供給することにより、反応物発生源から第 1 の導管を通って反応室内に至る気相反応物の流れに対して気相バリヤーを形成し、
- 一 気相反応物の凝縮温度と同じかそれより高い温度に保たれ、第 2 の導管より上流側で第 1 の導管に接続する第 3 の導管を通じて、不活性ガスを第 1 の導管から引き抜く、以上のことと特徴とする方法。

【請求項 2】 第 2 の導管を通じて供給される不活性ガスが、第 1 の導管のある長さ以上にわたって、反応物の流れと逆向きに流れる請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 第 2 の導管が、反応温度と同じかそれより低い温度に保たれる請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】 第 2 の導管が、開放ガス流路からなる請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の方法。

【請求項 5】 第 2 の導管が第 1 の導管に接続する位置より下流側で、不活性ガスを第 1 の導管に供給することにより、第 1 の導管中で反応物の流れと逆向きに不活性ガスを流す請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の方法。

【請求項 6】 精製器が、フィルタ、セラミックモレキュラーシーブまたは静電フィルタであり、反応ガスの流れから、その中に分散している液滴、固体粒子または最小分子サイズの分子を分離することができるものである請求項 1 ~ 5 のいずれか記載の方法。

【請求項 7】 精製器が、反応ガスの流れの中に存在する成分と反応することができる官能基を有する、能動型の精製器である請求項 1 ~ 5 のいずれか記載の方法。

【請求項 8】 第 1 の導管が反応物発生源と反応室とをつないでおり、気化した固体または液体反応物が、反応物の流路に沿って第 1 の導管中に置かれたフィルタ内の懸濁液体または固体粒子を含まない請求項 1 ~ 7 のいずれか記載の方法。

【請求項 9】 第 2 の導管がフィルタと反応室の間の位置で第 1 の導管に接続する請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】 フィルタを通過するガス流が一方向に流れる請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】 気相バリヤーがフィルタと反応室の間に形成される請求項 9 または 10 記載の方法。

【請求項 12】 第 2 の導管が反応物発生源とフィルタの間の位置で第 1 の導管に接続する請求項 8 記載の方法。

【請求項 13】 第 3 の導管が第 1 の導管と第 2 の導管の接続点と反応物発生源との間の位置で第 1 の導管に接続する請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】 反応物発生源が第 1 の導管と自由に通じている上記いずれかの請求項記載の方法。

【請求項 15】 未反応の気相反応物が出口導管を通じて反応室から引き抜かれ、第 3 の導管がその出口導管に接続する上記いずれかの請求項記載の方法。

【請求項 16】 第 3 の導管が別に設けられた排気手段に接続する請求項 1 ~ 14 のいずれか記載の方法。

【請求項 17】 気化した固体または液体反応物のキャリヤーガスとして不活性ガスを用いる上記いずれかの請求項記載の方法。

【請求項 18】 气相反応物を反応室へ供給するパルスとパルスの間においては、反応物発生源からの気相反応物の実質的にすべてが第 3 の導管を通じてドレンに導かれる請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】 第 3 の導管がより低い圧力および/または温度に保たれた凝縮器に接続し、気化した反応物の残りを凝縮させるようにする上記いずれかの請求項記載の方法。

【請求項 20】 第 3 の導管が、不活性ガスを第 3 の導管に供給するための第 4 の導管に接続する上記いずれかの請求項記載の方法。

【請求項 21】 第 1 の導管から引き抜かれるガスの量を減らすために、不活性ガスを第 3 の導管に供給する請求項 19 記載の方法。

【請求項 22】 不活性ガスが反応物のパルス送り中に供給される請求項 20 または 21 記載の方法。

【請求項 23】 不活性ガスはすべての流量制限器よりも上流側で第 3 の導管に供給される請求項 20 ~ 22 のいずれか記載の方法。

【請求項 24】 不活性ガスは反応物の気相パルスと気相パルスの間において反応室に供給される上記いずれかの請求項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は薄膜の製造に関する。特に、本発明は基板上に薄膜を成長させる方法に関する。この方法においては、基板は反応室中に置かれ、複数の気相反応物の表面反応に曝されて、A L D 法により薄膜が形成される。

【0002】

【従来の技術】従来より、薄膜は、真空蒸着、分子線エピタキシー (MBE) および他の類似の真空堆積法、化学蒸着 (CVD) の各種変法 (低圧法および有機金属CVDあるいはプラズマ強化CVDなど) や、これに代わって、以下ALDと略記する当該技術分野で原子層堆積として知られ、以前は原子層エピタキシー、すなわち「ALE」とも呼ばれていた交互表面反応に基づく堆積方法を用いて成長させらる。ALDプロセスに用いる装置は、ALCVD™の名でフィンランド国エスボーのASM Microchemistry Oyより供給されている。MBE法およびCVD法においては、他の変数に加えて、薄膜成長速度は出発原料流入物の濃度にも影響される。これらの方法を用いて製造した薄膜の均一な表面平滑性を得るために、出発原料の濃度および反応性を基板の全表面領域にわたって均一に保たなければならない。CVD法の場合のように、基板表面に達する前に異なる出発原料が互いに混合されるとすると、反応成分間の相互反応の可能性が常に切迫したものとなっている。ここに、気体反応物の供給ラインですでに微粒子が形成される危険性が生じる。かかる微粉末は一般に堆積した薄膜の品質を低下させることになる。もっとも、MBEあるいはCVD反応器における早発反応の発生は、例えば、基板上において初めて反応物を加熱することにより、避けることができる。加熱によるだけではなく、例えばプラズマや他の類似の活性化手段の助けによって、所望の反応を開始させることもできる。

【0003】MBE法およびCVD法においては、薄膜の成長速度は、主に基板に衝突する出発原料の流入速度を制御することにより調節される。対照的に、ALD法における薄膜成長速度は、出発原料流入物の濃度や他の品質によってではなく、基板表面特性によって制御される。ALD法においてただ一つ要求されるのは、出発原料が膜成長に十分な濃度で基板上に供給されることである。

【0004】ALD法は、例えばフィンランド国特許第52,359号および57,975号ならびに米国特許第4,058,430号および第4,389,973号に記載されている。さらに、フィンランド国特許第97,730号、第97,731号および第100,409号に、当該方法を実施するのに適したいくつかの装置構成が開示されている。薄膜堆積のための装置は、さらに、Material Science Report 4 (7) (1989)、p. 261およびTyhjio teknikk (真空技術)、ISBN951-794-422-5、pp. 253-261に記載されている。

【0005】ALD法においては、原子または分子が基板上に掃引されて連続的にその表面に衝突することによって、完全に飽和した分子層がその上に形成される。フィンランド国特許第57,975号明細書から公知の従

来技術によれば、当該飽和工程には、基板から過剰な出発原料及び気体反応生成物を一掃する拡散バリヤーを形成する保護ガスパルスが続く。連続する反応物パルスの相互混合は避けなければならない。異なる出発原料の連続するパルスおよび当該連続する出発原料パルスを互いに分離する拡散バリヤーを形成するための保護ガスパルスは、当該異なる原料の表面化学特性によって制御された速度での薄膜の成長を可能とする。気体反応物およびページガスのパルス生起はバルブによって制御される。

【0006】ALDプロセスの本質的な特徴は、反応室の近傍における反応物の凝縮を避けるべきことである。特に、反応物発生源と反応室の間の導管内および反応室内の基板上の反応物の凝縮は、薄膜の品質を著しく低下させることになる。反応物供給路内で凝縮または昇華した液滴または粒子は、反応物流中に分散し、薄膜に不均一性を生じるおそれがある。同じことは、反応室の薄膜上の固体粒子または液滴の凝縮に当てはまる。このように、ALDプロセスは、反応物発生源と反応室の出口とを相互に接続する装置（「ホットゾーン」）内の温度が反応物の凝縮温度以下に低下するないように操作される。

【0007】ALDプロセスの温度は、使用される反応物および適用される圧力によって定められる。それは、一般的に、反応物の気化温度と分解温度の間にある。通常、その温度は約25°Cから500°Cである。固体や高沸点前駆物質のような低揮発性反応物を使用する明らかな傾向がある。かかる反応物は取り扱いがより容易である。しかし、適用可能な温度範囲は、気体や液体の反応物のものよりも明らかに高い。通常、固体源は250°C～500°C、典型的には300°C～450°Cの範囲の温度で使用される。圧力範囲は、典型的には約1～100mbar、好ましくは50mbarを超えない。

【0008】固体の反応物発生源を使用する場合、当該発生源の蒸気圧は、それから反応室への気相反応物パルスの十分強力な流れを可能にするのに常に十分ではないので、反応物蒸気を供給するためにはキャリヤーガスを使用しなければならない。固体源の多くは、極めて微細な物質（塵）を含む紛体であるため、キャリヤーガスの流れが反応物材料を通って流れた場合に、小さな固体粒子による気相反応物パルスの汚染の危険性がある。これらの粒子は薄膜の成長を阻害する。キャリヤーガスの流れが、その中に分散した微細な液滴により霧を生成する可能性がある点で、高沸点を有する液体反応物も同様な問題に直面する。したがって、気体反応物パルスは、反応室に供給される前に、ガス流中に存在するいかなる液体、液滴あるいは固体粒子を除去するために、精製器、好ましくは静電精製器に導かれなければならないだろう。かかる精製器としては、巨大分子孔を有する多孔性材料の層を通してガス流が流れる従来のフィルターがある。

【0009】ALDの基本的な必要条件、すなわち、薄膜の均一な成長を阻害する可能性のある粒子または液滴を含まない反応物を使用した、反応物の凝縮温度より高温での操作は、高い沸点または昇華温度を有する反応物を使用する傾向と共に、ALD装置に対するより厳しい要件を課すことになる。かかる装置は、典型的には約250～500℃の範囲の高温と減圧における信頼できる操作ができるように設計する必要がある。このようにホットゾーンで使用される装置がこのような温度に耐えなければならないだけではなく、当該温度において、その材料も反応性の気化した反応物の作用に耐えるものでなければならない。これらの条件は、例えば反応物およびバージガスのパルス生起に従来使用してきた機械式バルブ、および、当該バルブおよび他の取り付け部品のガスケットおよびパッキンに特に要求される。これらのガスケットおよびパッキンに使用されている高分子材料の磨耗は、塵の問題をさらに引き起こし、気相反応物パルスの汚染を生ずることとなる。このようにいくつかの理由により、固体または／および液体の原料の使用のために設計されたALD装置に静電精製器を付け加える必要がある。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、反応室内に置かれた基板上にALD法によって薄膜を成長させる新規な方法を提供することである。特に、本発明の目的は、固体または液体の反応物発生源を使用し、例えば前駆物質発生源から発せられる固体粒子または液滴を除去するために精製器を用い、コストとプロセス装置の磨耗を最小にしながらALD法を実施することができる方法を提供することである。

【0011】以下の記載で明らかになる公知の方法に対する優位点と共に、これらの目的および他の目的は、以下に記載され、クレームされた発明によって達成される。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来、反応物すなわち前駆物質の発生源から反応室への反応物の流れのパルス生起を制御するのに使用されていた機械式バルブを、反応物発生源と反応室とを相互に接続する導管中に不活性または非反応性ガスによって形成されたガス流バリヤーで置換するというアイディアに基づいている。これらのガスバリヤーは、同一反応物ガスの2つの連続するパルスの間の時間間隔に発生させられる。この時間間隔は、通常、バージパルス、別の反応物のパルスおよびさらなるバージパルスを含んでいる。

【0013】実際には、本発明は、以下において第1の導管と呼ぶ前記相互接続導管中に、接続点で第1の導管と接続している第2の導管を通じて、不活性ガスを供給することにより実施される。不活性ガスは、次いで、第1の導管に接続している排出導管（以下「第3の導

管」）を通じて第1の導管から引き抜かれる。第3の導管は反応器をバイパスし、気相反応物の凝縮温度と同じかそれより高い温度に保たれている。第3の導管を第2の導管の接続部より上流側で第1の導管と接続することにより、第1の導管を介して反応物発生源から反応室へと向かう気化した反応物の流れに対向して気相バリヤーを形成することが可能となる。より具体的には、本発明方法は、請求項1の特徴部分に記載されているところにより特徴づけられる。

【0014】本発明により多大な利点が得られる。すなわち、本プロセスによって蒸発温度を超える温度で操作されている全ての部分またはほとんどの部分において、機械的部品が動作するのを回避することができる。以下において「不活性ガスバルブ作用」とも呼ばれる本調整機構の動作は信頼できるものであり、前駆物質の化学的特性の変動に対して敏感ではない。可動部品を含んでいないために、投資コストおよび維持労力の必要性は相当に減少する。以下により詳細に論ずるように、不活性ガスバルブ作用システムによって、反応物のパルス生起は、非反応性ガス源または不活性ガス源から前駆物質発生源へのキャリヤーガスの流れを制御するただ一つのバルブを使用して実施することができる。このバルブは常温に保つことができ、反応物と直接接触していない。排出導管の温度を反応物の気化温度を超える温度に保つことによって、装置のホットゾーンでの反応物の凝縮を回避することができる。バージ段階において第3の導管中に凝縮した反応物の蓄積はみられない。装置の全ての部分は清浄に保たれ、反応室に侵入する可能性のある粒子の形成がより少ない。バージサイクル中の前駆物質の浪費は、原料に静的ガス流状態を与えることで最小限にすることができる。

【0015】精製器が反応物発生源と反応室とを相互に接続する導管中に加えられている好適な実施形態によれば、不活性ガスバリヤーは精製器の下流側に設けられ、ALD法のすべての操作において、精製器にはガスが一方向に流れる。精製器を通過する流れの方向が変化しないので、精製器に吸着された粒子または滴がそこから放出される危険性が除かれる。次に、以下の詳細な説明に加えて添付の図面を参照することにより、本発明をより詳しく検討する。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】本発明が提供するのは基板上に薄膜を成長させる方法であって、この方法は基板を反応室中に置き、表面で複数の気相反応物と反応させて、ALD法により薄膜を形成させるものである。

【0017】本方法は一般的に、以下の工程：反応物を反応物発生源から気化させる；気化した反応物を第1の導管を通じて反応室に導き、この反応物を反応室に気相パルスの形態で、少なくとも1つの他の反応物の気相パルスと交互に、繰り返し導入し；これらの気相反応物を

基板の表面と反応温度で反応させて、基板上に薄膜化合物を作らせる；工程からなる。

【0018】本発明によれば、不活性ガスを用いて気相バリヤーを作り、バージ中や他の反応物の供給中に反応物が反応物供給導管から反応室中にもれ出ることを防ぐ。したがって本発明は、反応物発生源と反応室をつなぐ導管中において、精製器の手前、または後のどちらかのある個所に気相バリヤーを作り出すことを含む。この気相バリヤーは、好ましくは非反応性の気体（以下においてはより一般的に「不活性ガス」とよぶ）の流れからなり、この流れは気化した反応物の流れとは逆向きに流れる。不活性ガスが第2の導管を通じて第1の導管に入る点は、不活性ガスが導管から引き抜かれる位置より下流側（反応物が発生源から反応室へと向かう通常の流れの方向に関して）に位置する。こうして少なくとも第1の導管のある長さについては、第2の導管を通じて供給される不活性ガスは反応物の流れと反対方向に向かう。

【0019】要約すると、第1の導管のバリヤーゾーン（第1の導管における第2および第3の導管との接続点間）では、パルス生起中は反応室に向かい、不活性ガスによるバルブ作用が生じる間は反応物発生源のほうに向かうというガス流パターンが見られる。後でもっと詳く述べるように、好ましい実施形態の1つでは、パルス生起中の反応物の無駄な消費を減らすために第3の導管中にバリヤーゾーンを設けてもよい。

【0020】本文中、「不活性」ガスという言葉は反応空間に導入され反応物と基板それぞれに関して望ましくない反応を防止することができる気体のことを言う。本発明の方法では不活性ガスは、反応物の気相パルスのキャリヤーガスとしても好ましく用いられ、特には、反応室のバージ中に反応物の残りが反応室中に流れ込まないようにするガスバリヤーを与えるのに用いられる。本方法に使用するのに適した不活性ガスとして挙げられるのは、窒素ガスなどの非反応性ガスやアルゴンなどの希ガスがある。

【0021】「反応室のバージ」とは、反応物の気相パルスと気相パルスの間に反応室に不活性ガスを供給することを意味する。バージは、次のパルスを導入する前に、前の気相パルスの残留濃度を下げるために行う。

【0022】本文中、「反応物」という言葉は気化可能な材料で基板表面と反応できるものをさす。ALD法では2つの異なるグループに属する反応物を使用するのが普通である。反応物は固体、液体または気体であることができる。「金属性反応物」という言葉は金属元素にも金属化合物についても用いられる。適当な金属性反応物は、たとえば塩化物や臭化物などの金属ハロゲン化物、およびt h d錯体化合物のような有機金属化合物である。金属性反応物としては、Zn、ZnCl<sub>2</sub>、TiC<sub>14</sub>、Ca(t h d)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al、Cp<sub>2</sub>Mgを挙げることができる。「非金属性反応物」という言葉は、金

属性反応物と反応することができる化合物及び元素に用いられる。非金属性反応物としては、水、イオウ、硫化水素、アンモニアを挙げることができる。「前駆物質」という言葉は、「反応物」と同義に用いられる。

【0023】本発明は、常温常圧で液体または固体である前駆物質を使用するのに特に適している。

【0024】「反応物発生源」とは、反応物材料を入れることができ、反応物をその中で気化させることができる容器等の入れ物を指す。これは通常キャリヤーガスを容器中に導入するための導入ノズルと、発生源と反応室とをつなぐ導管に接続することができる出口ノズルとを備えている。反応物発生源は独立した加熱手段を備えることができる。あるいは、熱したキャリヤーガスを容器中に供給して加熱を行うこともできる。導入ノズルは通常、容器中に流れ込むキャリヤーガスの流れを調節する流量バルブに設ける。出口ノズルはバルブに接続せず、第1の導管と自由に連通していることが好ましい。

【0025】「第1の導管」とは、たとえば、金属やガラスからできた管で反応物発生源と反応室とを互いにつないでいる。以下に説明するように、第1の導管は少なくとも2つの接続枝管を備えており、1つは不活性ガスを導入するため（不活性ガス供給ノズルのところで導管に接続）のものであり、もう1つは不活性ガスを引き抜くためのものである。

【0026】「精製器」により、反応室の手前で細かい固体粒子や液滴といった不純物が反応物パルスから除去される。不純物の分離は粒子や分子の大きさに基づいて行うことができるが、不純物の化学的性質や静電チャージに基づくこともできる。特に好ましい実施形態の1つでは、精製器はフィルタまたはモレキュラーシーブからなる。また静電フィルタや、存在する特定の化合物（たとえば前駆物質蒸気中の水）と反応できる官能基を有する化学的精製器も用いることができる。精製器は別個の精製ユニットまたは精製容器として構成することもできるが、精製器を反応物発生源中、前駆体物質（表面）の間に組み込むか、または反応物の流路にそって第1の導管中、不活性ガス供給ノズルとの関係で適当な場所に組みこくことが好ましい。

【0027】好ましい実施形態の1つによれば、第3の導管は開放ガス流路からなる。「開放」という言葉は、完全に閉じることのできるバルブを備えていないガス流路を意味する。ただし、毛細管のような流量制限器は設けてあってもよい。第3の導管は、反応室を迂回して、第1の導管のドレンを構成する。凝縮を避けるため、第3の導管の温度は気相反応物の凝縮温度と同じかそれより高く保たれる。また、好ましくは、反応温度と同じかそれより低い温度に保たれる。

【0028】第2の導管はフィルタと反応室の間の位置で第1の導管に接続して、フィルタを通過する一方向のガス流を作り出すことができる。この実施形態では気相

バリヤーはフィルタと反応室の間に形成される。第2の導管は反応物発生源とフィルタの間の位置で第1の導管に接続することもできる。

【0029】第3の(ドレン)導管は、第1の導管と第2の導管の接続点と反応物発生源との間で第1の導管に接続することができる。未反応の気相反応物は、出口導管を通じて反応室から引き抜かれるが、第3の導管はこの出口導管に接続することができる。しかし、第3の導管を別個の排気手段に接続してもよい。

【0030】好ましい実施形態の1つでは、反応室に気相反応物を供給するパルスとパルスの間は、発生源からの気相反応物は実質的にすべて第3の導管を通ってドレンに導かれる。反応物発生源からの反応物パルスの生起中も、第3の導管はバルブで閉じられることがないで、反応物パルスの生起中も少量の前駆物質が発生源から第3の導管に流れている。

【0031】第3の導管を通して引き抜かれた余剰の反応物蒸気は、再循環することができる。しかし反応物は廃棄するほうが好ましい。実施形態の1つでは、第3の導管は凝縮器に接続され、この凝縮器は気化した反応物の残分が凝縮するように圧力および/または温度を低くしてある。

【0032】第3の導管を通る不活性ガスの流れは、通常第1の導管を通る気体の流れよりも少ない。しかし、以下の実施例で述べるように、場合によってはドレン導管を通る流れを大きくする必要が生じことがある。一般的には、第3の導管を通る流れは第1の導管を通る流れの約5分の1である。好ましくは第1の導管を通って反応室に流れる量の15%よりも少なく、特に好ましくは10%以下である。パルス生起中に第3の導管を通じて失われる反応物を最小にするために第4の導管を第3の導管に接続することができる。この第4の導管を通じて、第1の導管から引き抜かれるガスの流れと逆向きに、第3の導管に不活性ガスを供給する。こうして第4の導管から供給された不活性ガスは反応物蒸気を第1の導管の方に「押し戻す」ことになる。別個に不活性ガスを導入することの別の利点は、不活性ガス中の前駆物質が希釈されることで、これにより凝縮傾向が緩和される。

【0033】第1と第3の導管の相対流速を調整するためには、第3の導管中に流量制限器を組み込むことが好ましい。このような流量制限器としては、状況に応じて交換できる毛細管部分のような静的絞りが使える。静的絞りは動く部分がないので、耐久性に優れる。

【0034】不活性ガスを第4の導管から、第3の導管の流量制限器より上流側、すなわち流量制限器と第1の導管への接続点との間に供給することにより、別のガスバリヤーゾーンを1つパルス負荷中に形成でき、前駆体の損失を減らすことができる。この特徴は以下の実施例でより詳しく論じる。

【0035】本発明は、同じ出願人の別の出願においてより詳細に記載される、ALD法の特定の形態に関連して実施することが可能である。その形態というは、以前の気相パルスの残留成分を化学反応させて、その成分を反応室内に置かれた基板上での薄膜のALD成長を妨害しない反応生成物に変換するという発想に基づくものである。固体反応生成物が生成する。この生成物は別途に反応装置から除去することができる。好ましくは、以後の気相パルスの反応物分子の一部が犠牲になって、以前の気相パルスの残留濃度を化学的に空乏化するために用いられる。したがって、この形態によれば、以後の気相パルスが反応室に供給される前に、以後の気相パルスは以前の気相パルスの残留成分と接触することにより、以後の気相パルスの反応物と以前の気相パルスの反応物との反応生成物を生成する。

【0036】上記特定のALD形態の装置は、反応室のすぐ上流側に予備反応域を有し、そこでは連続する気相パルスの反応物が気相で互いに反応して固体生成物を生ずることができる。この予備反応域は以後の気相パルス間の反応生成物のCVD成長を促すような条件下で操作されることが好ましく、これに対し、第2の反応域を形成する上記反応室は薄膜のALD成長を促すような条件下で操作される。

【0037】図1は予備反応器ユニットを組み込んだ好ましいALD装置を示す。図に基づいて本発明の一般的原理を説明する。この不活性ガスバルブ作用の概念を実施する各種態様を、1つの実施例に関してさらに詳しく検証する。

【0038】図1の装置は、それぞれ符号1および2で示される反応物AおよびBのための2つの反応物発生源、予備反応空間3および反応室4からなる。反応室出口管5は、流量制限器21が設けられて排気ポンプ6につながっている。窒素のような不活性ガスを、反応物バルスのキャリヤーガスとして用いるとともに、反応物ガスのバルスとバルスの間に行われる予備反応空間および反応室のバージにも用いる。バルブ7、8が不活性ガス源と反応物発生源1、2の間の導管9、10のそれぞれに挿入されている。

【0039】反応物発生源1、2はまた予備反応空間3と、それぞれ導管11、12によりつながっており、それらは予備反応空間3の手前で不活性ガス供給ライン13、14と合流している。導管11、12はいずれも開放導管15、16を介して反応室の出口管とつながっている。

【0040】導管11、12は、反応物発生源と開放導管15、16の接続点との間にフィルタが組み込まれている(図1では不図示)。

【0041】供給ライン13、14にはバルブ17、18が設けられ、導管15、16には流量制限器19、20が設けられており、これにより反応物バルス生起中に

おける反応物ガスの流れを、バイパス排出導管15、16ではなく予備反応空間および反応室へ向けている。

【0042】キャリヤーガス導管9、10はいずれもバイパス導管（第4の導管）22、23を介して流量制限器19、20の上流側で排出導管15、16につながっている。この流れは毛細管24、25により制限される。

【0043】破線で示されるように、反応物発生源1、2、予備反応空間3および反応室4ならびにそれらをつなぐ導管は「ホットゾーン」を形成しており、その中の温度は反応物の気化温度以上である。前駆物質にもよるが、典型的にはその温度は25～500°Cの範囲、殊に約50～450°Cである。反応室内および反応室と自由に通じているガス流路内の圧力は大気圧でもよいが、好ましくは減圧下、殊に1～100ミリバール（10<sup>2</sup>～10<sup>4</sup>Pa）の範囲の圧力で操作する。

【0044】この装置は次のように操作する。不活性ガス源からは一定流速でガスが流れている。バルブ7を開くときは、供給ライン13をバルブ17で閉じる。すると、不活性ガスは反応物材料を通過して（あるいは反応物材料に密接しているガス空間を通過して）流れる。したがって、前駆物質Aを含むキャリヤーガスは、反応物発生源1から予備反応空間3および反応室4に向かって流れる。また不活性ガスは導管22を通っても流れる。こうして、導管15に入った不活性ガスは前駆物質蒸気の流れが排出導管に入るのを防ぐバリヤーを形成することになる。バルブ7を閉じライン13を開くと、反応物ガスライン11のうちのガスライン13と導管15の間にある部分に逆向きの不活性ガスの流れが生じるため、反応物ガスライン11に気相バリヤーが形成される。反応空間はライン13を通じて供給された不活性ガスにより洗浄（フラッシング）される。

【0045】フラッシング後でも、系内のガス流路の表面、特にガスライン13や予備反応空間内の表面には、弱く結合した前駆物質Aの残留物がわずかに残るだろう。バルブ8を開き供給ライン13、14を閉じると、前駆物質Bが予備反応空間3内に流れ、予備反応空間表面に残る前駆物質Aと結合し、続いて前駆物質Bは反応室4に流れる。すなわち、前駆物質残留物の化学的ページが行われる。反応物Aと反応物Bが予備反応空間で出会うと、CVD成長が起こる。予備反応空間3の固体反応生成物は反応室4内のALD成長薄膜とは別に除去される。特に好ましい態様では、反応生成物は廃棄可能な基板の上に堆積する。ただし、反応生成物は予備反応空間を構成する装置の内壁にも形成されることがあり、その場合は壁の清浄化（cleaning）ないし洗浄（cleaning）を行って反応生成物を除去する。

【0046】図1に開示された態様は、ホットゾーンに可動部分がないという点で好都合である。したがって、バルブ17、18は通常の機械的なバルブでなく毛細管

からなることが好ましい。あるいは、バルブ17、18を破線で囲まれた領域（ホットゾーン）の外に置くようにしてもよい。その場合は、バルブに不活性ガスのための小さなバイパス（または漏れやすいバルブ）を設けてバルブ17、18の近くに原料物質の凝縮が生じるのを防ぐことが好ましい。

【0047】図2は本発明の簡素化した態様を示すものであり、これは、毛細管制限器を用いて統合した原料流れシステム、不活性ガスバルブ作用、原料フラッシュ、ホットドレン、粒子フィルタおよび付加的不活性ガス（窒素）フィード（システム圧が前駆物質分圧より高いP<sub>s</sub> > P<sub>p</sub>）からなる。図において、符号21、22、23はバルブである。バルブ21はキャリヤーガスの流れを制御するためのものであり、バルブ22は原料24を通るバージガスの流れを制御するためのものであり、バルブ23はバイパスライン25を通るバージガスの流れを制御するためのものである（23は付加的ガスのバルブ）。符号26は精製器（上記を参照）を表し、符号27は反応室を表す。符号28および29は窒素ガス源を表す。符号30～32は毛細管制限器を表す。

【0048】この態様では、付加的窒素がバージガス源28から供給され、前駆体パルスの間はバック吸引毛細管ガスライン33を閉じることになる。ライン34には拡散バリヤー流路が形成されている。この態様は原料ガス源と精製器を組み合わせて有するR/C回路に用いるとよい。パルスサイクルの間に前駆物質のロスが全くなことが、この態様の格別有利な点である。

#### 【0049】

【実施例】本発明によるプロセスの構成を、4分の1インチ（約6mm）の直径を有し且つ

- 30 1) 反応物発生源を反応器に接続するための導管（第1の導管）、
- 2) 接続管に不活性ガスを導入するための導管（第2の導管）及び
- 3) 接続管から不活性ガスを退かせるための導管（第3の導管）

を構成する配管を用いたALD法ユニットを組み立てることによって試験した。

【0050】第3の導管は第2の導管の接続点から約140cmの距離にて第1の導管に接続した。以下、これら2つの接続点の間にわたる第1の導管の部分を「バリヤーゾーン」或いは「バリヤー部分」と呼ぶ。多孔質フィルタ層は反応物発生源と第3の導管の接続点との間で第1の導管へ組み込んだ。試験した反応物発生源は、反応物発生源から第1の導管を経て反応器へキャリヤーガスと共に導かれた種々の固体及び液体前駆物質から成了た。本試験においては、キャリヤーガスは窒素からなるものであった。

【0051】窒素ガス系のバリヤーガスの第2の導管を通る流れは、マスフローコントローラ及びバルブによつ

て制御した。第3の導管を経由して第1の導管から排出したガスの量は、第3の導管に設けられた交換可能な毛細管絞り弁で制御した。(各々、第2の導管および/または反応物発生源を経て)配管に供給されたガスのうち、一部分は第3の導管を経て排出され、そして残りは反応室の出口管を経て排出された。

【0052】ガス流速は、第3の導管すなわち排出導管を経由してのガス流が、反応物発生源から反応器に向かっての接続導管(第1の導管)内の拡散を防止するのに十分大きくなるように選定された。拡散によりバリヤーゾーンに侵入するいかなる反応物の量も1 ppmのオーダーであった。しかしながら、実際に用いられた流速は、バリヤー効果を最大にするように、より大きいものであった。バリヤー流は約20 sccm(「sccm」すなわち「標準立法センチメートル毎分」は標準圧及び温度での立法センチメートル/分を表す)であった。バリヤー形成中のバリヤー窒素の流れおよびパルス生起中の間の反応物発生源のためのキャリヤーガスの流れが200 sccmであったとき、反応器を経たガス流は総ガス流の約90%であり、総ガス流の約10%がドレン管に流れた。同様に、バリヤー流(あるいはバリヤーを形成するのに必要な流れよりも事実上かなり大きく強力な流れ)もまた反応器に向かう導管内にもたらすことができる。この流れは反応器から反応物発生源に向かっての拡散を防止する。

【0053】配管は、上述のバリヤーゾーンの範囲外に2つの経路を形成できるような大きさとした。その2つの経路間のコンダクタンス比は1/10(ドレン流路/反応器)である。管内の流れはコンダクタンス比に対応して流路間に分配された。バリヤーゾーン圧とドレン管圧は、実際は、幾分か異なっている。そうでないと、バリヤーゾーンからドレンへのガスの流れはなくなってしまう。もっとも、これらの小さな流れを生ずるに必要な圧力差は、ドレン絞りあるいは反応器を通しての充分なガス流を得るために要求される圧力差に比較して非常に小さい。もし必要ならば、ドレン流れにおける変動は、たとえばドレン絞りを必要以上の寸法にすることによって補償することができる。バリヤーゾーンの圧力は約3ミリバール(約300 Pa)でありポンプ系配管内の圧力は約0.1ミリバール(約10 Pa)であった。工程が行われた時、圧力の小さな変動があった。なぜならばパルス生起中は同じガス量がキャリヤーガスとして反応物発生源に導入されるのに対して、バリヤー形成中はキャリヤーガスのみがバリヤーゾーンに供給され、その結果、パルス生起中は第1の導管に供給される反応物気体があるからである。

【0054】パルス生起は次のように行われた。はじめに、反応物発生源をバリヤー相内に保持した。すなわち、第1の導管のバリヤーゾーンに第2の導管を通して窒素を導入することによってバリヤーゾーン中に気相バ

リヤーを形成した。第1の導管のこの部分では、窒素流は2つの流れに分かれた。一方は反応器に、他方は反応物発生源に向かった。すなわち、バリヤーが双方向に形成された。

【0055】バリヤーゾーンにおいては、反応物発生源に向けられた方の窒素流が拡散導入された前駆物質分子をすべてとりこみ、ドレンへと導いた。次いで、反応物蒸気が第3の導管を経て運ばれ、装置から排出された。

【0056】前駆物質源が活性化された時は、気相バリヤーを生じさせるために用いられる窒素流は該源を通してキャリヤーガスとして流され、そしてその流れは第1の導管へと向けられ、フィルタを通り抜けて第1の導管のバリヤー部分に入った。第3の導管は開放なので、流れは二つの部分に分かれた。一方(より小さい部分)は第3の導管に入ったが、主たる部分(90%)の方は反応器へと導かれた。反応後、キャリヤーガスに伴なわれた未反応の残部は、第3の導管を通ってきたガス流とポンプよりも手前で合流させた。

【0057】第1の導管のバリヤーゾーン内のガス流は、バリヤー形成中は反応物発生源に向けられ、反応物パルスの生起中は反応器に向けられる、というのが本発明のこの好適な態様の特徴である。

【0058】反応物の気化が原因でパルス生起中は装置の導管内では幾分か圧力が上昇するので、全工程にわたって実質的に一定の圧を維持するため、1つの態様を選択すべく2つの態様が試験された。第1の選択肢においては、ドレン導管(第3の導管)への直接の窒素の供給が試験された。この供給における流れの割合は全流れの約1/10であった。この流れは主としてドレンへ進み、結果として、パルス生起中にドレンに流れることにより無駄に消費された反応物はなかった。

【0059】ドレンに流す、この種の窒素流の使用は、フィルタが低いコンダクタンスを有する(目の詰まったフィルタ)場合もまた好適である。そういうフィルタは反応物発生源(容器)の容積と一緒にになってRC(抵抗-容量)回路を形成する。パルス生起中の反応物発生源内の圧力は、要求される大きさのガス流をフィルタを通して供給するべく増加する。

【0060】バリヤー形成中は圧力がフィルタを通してゆっくりと排出される。換言すると、リークガスが反応物発生源からバリヤー部分へ流れる。もしこのガス流がドレンを通して流れの総ガス流のその部分に相当する(あるいはともすればそれよりも大きい)程に大きければ、そのときは正しい方向を有する(すなわち反応物発生源に向けられた)バリヤー流は無いかあるいはそのバリヤー流の流速は充分には大きくなることになる。この場合、好適なバリヤー流がバリヤーゾーンに形成されるまで機械操作を遅延させざるをえない。この遅延は装置を遅くし生産性を悪化させる。装置のスピードはドレン流と反応器への流れとの間の比を約1/10乃至1/1あるいはも

つと大きくすることによって増大させることができる。そのときは、排出流が大きい場合でもバリヤー部分における必要な数  $scm$  の流量を確保できる。一方でもう一つの問題が現れてくる。すなわち、パルス生起中のドレンへの流れが大きくなり、反応物の半分（あるいはそれよりも少ない量）しか反応器へ流れないので対して反応物の半分（あるいはそれ以上）が第3の導管へ流れてしまう。この問題の拡大を排除し、若しくは減ずるためには、反応物パルスの生起中は第3の導管へ不活性ガスをパルス導入することができる。不活性ガスは好ましくは毛細管絞り器の手前（上流側）で第3の導管に接続される。この不活性ガスは捨てガスとされ、部分的にドレンに流れ、そして反応物ガスの方は反応器に流れる。斯くて、本態様においては、反応器チャンバへの反応物のパルス生起中にバリヤー流が第3の導管内に形成される。導入されるバリヤーガスの量によって、配管内の圧力を本工程を通じて一定であるように調整することができる。

【0061】ドレンに導入される流れはバルブで調整することもできる。

【0062】上記構成の重要な優位点は、装置がホットゾーン内で操作されるパルス生起バルブを必要としないこと、そして、配管の材料がその状況に充分耐久することを条件に、装置の使用が特定の温度範囲に限定されないことである。

【0063】次の運転との間そして保守と安全の理由の故に反応器源を閉鎖するために、抵抗器、圧力計及びバルブといった他の構成要素を装置内に含めることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

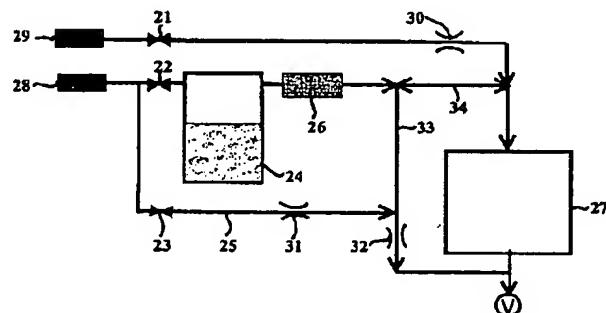
【図1】本発明による方法のための主要な構成を、2つの反応物発生源、予備反応空間および反応室を有する特定の実施形態に即して示す。

【図2】本発明による方法のための簡素化された態様を示す。

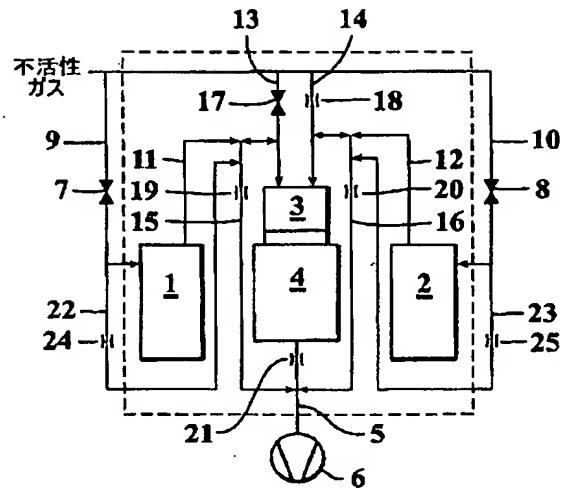
#### 【符号の説明】

1	反応物発生源
2	反応物発生源
3	予備反応空間
4	反応室
5	反応室出口管
6	排気ポンプ
7	バルブ
8	バルブ
10	導管
10	導管
11	導管
12	導管
13	ガス供給ライン
14	ガス供給ライン
15	開放導管
16	開放導管
17	バルブ
18	バルブ
20	流量制限器
20	流量制限器
21	バルブ
22	導管（図1）バルブ（図2）
23	導管（図1）バルブ（図2）
24	バルブ（図1）原料（図2）
25	バルブ（図1）バイパスライン（図2）
26	精製器
27	反応室
28	窒素ガス源
29	窒素ガス源
30	毛細管制限器
31	毛細管制限器
32	毛細管制限器
33	ガスライン
34	ライン

【図2】



【図1】



フロントページの続き

(51) Int.C1.<sup>7</sup>  
H O 1 L 21/205

識別記号

F I  
H O 1 L 21/205

マークト<sup>®</sup> (参考)

(72) 発明者 ペッカ ティー ソイニネン  
フィンランド国 エフアイエヌ-00100  
ヘルシンキ, イルマリンカトゥ 10 ビー  
28

F ターム(参考)  
4D054 AA09 EA22  
4G075 AA24 AA62 AA63 BC04 BD14  
BD26 CA02  
4K030 AA18 EA01 KA41  
5F045 AA15 AC03 AC07 AC08 AC15  
BB15 EE02 EE14